

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-254383
(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.CI. B01J 19/00
C01B 33/141

(21)Application number : 05-040104 (71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD
(22)Date of filing : 01.03.1993 (72)Inventor : KATO HIROSHI
OKABAYASHI NAMIIRO

(54) PRODUCTION OF METAL OXIDE PARTICULATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the monodisperse metal oxide particles at a high slurry concn. by using an aq. alkaline soln. contg. water, of the specific molar number of the metal elements in an org. metallic compd. at the time of simultaneously dropping the aq. alkaline soln. different from the hydrolyzable org. metallic compd. into the aq. alkaline soln.

CONSTITUTION: The metal oxide particulates are produced at a high slurry concn. of $\geq 10\text{wt.\%}$ by hydrolyzing the hydrolyzable org. metallic compd. in the aq. alkaline soln. The hydrolyzable org. metallic compd. such as alkoxy silane, and another aq. alkaline soln. which is properly selected by the kind of the org. metallic compd. are both independently, simultaneously and continuously dropped into the aq. alkaline soln. (I) before the water in the aq. alkaline soln. is consumed to run out at this time. The water in the aq. alkaline soln. is adjusted to 1 to 6 times mol per 1mol the metal elements in the org. metallic compd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3364261

[Date of registration] 25.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-254383

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl.⁵
B 01 J 19/00
C 01 B 33/141

識別記号 N
9151-4G
7202-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-40104

(22)出願日 平成5年(1993)3月1日

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 加藤 寛

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72)発明者 岡林 南洋

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54)【発明の名称】 金属酸化物微粒子の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 アンモニア水等のアルカリ性水溶液中でテトラエトキシシラン等の加水分解可能な有機金属化合物を加水分解してシリカ等の金属酸化物微粒子を10重量%以上の高スラリー濃度で製造する方法において、アルカリ性水溶液(I)中に、遅くとも該アルカリ性水溶液中の水が消費されて存在しなくなる時点前から、加水分解可能な有機金属化合物とアルカリ性水溶液(II)とを当該有機金属化合物中の金属元素1モルに対してアルカリ性水溶液(II)中の水が1~6倍モルとなる供給比で両者を各々独立して同時に且つ連続して滴下し、しかも加水分解可能な有機金属化合物は液中滴下して加水分解することを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

【効果】 プラスチックやフィルムの充填材や添加材、セラミックスの原料などの一般工業材料として用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ性水溶液中で加水分解可能な有機金属化合物を加水分解して金属酸化物微粒子を10重量%以上の高スラリー濃度で製造する方法において、アルカリ性水溶液(I)中に、遅くとも該アルカリ性水溶液中の水が消費されて存在しなくなる時点前から、加水分解可能な有機金属化合物とアルカリ性水溶液(II)とを当該有機金属化合物中の金属元素1モルに対してアルカリ性水溶液(II)中の水が1~6倍モルとなる供給比で両者を各々独立して同時に且つ連続して滴下し、しかも加水分解可能な有機金属化合物は液中滴下して加水分解することを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は粒径が非常に揃った、いわゆる単分散性の良好な金属酸化物粒子の高スラリー状態での製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、テトラエトキシシランなどの加水分解可能な有機金属化合物を、水、アンモニアおよびアルコールなどの反応液中ににおいて加水分解することにより、シリカなどの金属酸化物粒子を得る方法が知られている。このような方法により製造された金属酸化物粒子は単分散性が良好であるため各種の充填材やスペーサー、セラミックスの原料などとして非常に有用であるにもかかわらず、工業的規模で実用に供される例はあまり見あたらないのが現状である。

【0003】このように実用化が遅れている理由は、原料のテトラエトキシシランなどの金属アルコキサイドが比較的高価なことと、製造する金属酸化物粒子の液相中におけるスラリー濃度を高くできず、生産性が低かったことなどが原因と考えられる。一般に、スラリー濃度を上げようとした場合には、粒子同志が凝集したり、または、新たな小粒子が発生するなどして、単分散性の良好な無機酸化物粒子を得ることはできなかった。

【0004】ところが、最近、スラリー濃度を上げて生産性を向上させようとする試みも知られているようになってきた。例えば、特開平3-228839では、メチルシリケートとアンモニア水を反応させ、スラリー濃度(シリカ濃度)25%のコロイダルシリカを得ている。しかしながら、ここで合成されたコロイダルシリカは粒径が5~40μmと単分散粒子とは言いがたいものであった。

【0005】また、特開平4-77309には、アルコキシシランをアニオン系又はノニオン系界面活性剤の存在下に加水分解し、シリカ粒子を製造する方法が公開されている。この方法では、原料にテトラメトキシシランを用い、スラリー濃度(固形分濃度)26.2重量%という高スラリー濃度でシリカ粒子を合成したことが記さ

れている。しかしながら、実施例に記されているように、合成可能な粒子径は、0.14~0.30μmという狭い範囲であり、しかも、平均粒径が0.23μmのときの標準偏差が0.16μmと大きく、単分散粒子とは言いがたいものであった。また、界面活性剤を添加することによって生成するシリカの粒径は小さくなることが記されており、0.4μm以上の大きな粒径の粒子を合成することは困難である。

【0006】一方、特開昭62-52119では、加水分解可能な有機ケイ素化合物を、反応液中において水およびアンモニアの濃度を実質的に変化させることなく加水分解することによって、粒子径が0.05~50μmの範囲で粒子径の変動係数が10%以下である極めて単分散性の高いシリカ粒子が得られている。しかしながら、スラリー濃度は数%と低かった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来知られているような単分散性の極めて高い金属酸化物粒子を10%以上の高スラリー濃度で製造する方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、アルカリ性水溶液に、加水分解可能な有機金属化合物とアルカリ性水溶液を同時に滴下する際に、該有機金属化合物中の金属元素のモル数に対し1~6倍モルの水を含むアルカリ性水溶液を用いることを主とする製造条件によって、合成した粒子の粒子径の変動係数が10%以下で、しかも、合成終了後の反応液のスラリー濃度が10%以上の高濃度で合成できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、アルカリ性水溶液中で加水分解可能な有機金属化合物を加水分解して金属酸化物微粒子を10重量%以上の高スラリー濃度で製造する方法において、アルカリ性水溶液(I)中に、遅くとも該アルカリ性水溶液中の水が消費されて存在しなくなる時点前から、加水分解可能な有機金属化合物とアルカリ性水溶液(II)とを当該有機金属化合物中の金属元素1モルに対してアルカリ性水溶液(II)中の水が1~6倍モルとなる供給比で両者を各々独立して同時に且つ連続して滴下し、しかも加水分解可能な有機金属化合物は液中滴下して加水分解することを特徴とする金属酸化物微粒子の製造方法である。

【0010】本発明に用いるアルカリ性水溶液(I)とは、pHが7より大きい水溶液、または、該水溶液とメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエーテル類、その

他水と相溶性のある有機溶媒を単独または複数混合した液を言う。

【0011】アルカリ性にするための塩基としては、アンモニア、LiOH、NaOH、KOHなどが何ら制限されることなく用いられる。該アルカリ水溶液中の水の割合は、用いる有機金属化合物の種類によって異なるため一概には言えないが、好ましくは3~95%、さらに好ましくは、5~40%の範囲である。

【0012】次に、本発明の原料である加水分解可能な有機金属化合物としては、前記のアルカリ性水溶液で加水分解を受けて金属酸化物になるものであれば公知の化合物が何ら制限なく採用される。加水分解可能な有機金属化合物の代表的なものを示すと、例えば、一般式 $Si(OR)_4$ または $SiR_n(OR)_{4-n}$ で示されるアルコキシラン、またはアルコキシランを部分的に加水分解して得られる低縮合物が工業的に入手し易く、その一種または2種以上の混合物が好ましく用いられる。なお、上記の一般式において、R'およびR'はアルキル基で、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が好適である。nは1~3の整数である。

【0013】その他の加水分解可能な有機金属化合物としては、周期律表第I族、第II族、第III族、および第IV族の加水分解可能な有機金属化合物が特に制限されず使用される。例えば、一般式 $M^1(OR)$ 、 $M^2(OR)_2$ 、 $M^3(OR)_3$ 、 $M^4(OR)_4$ （但し、Rはアルキル基）で表示される金属アルコキシド化合物または上記一般式中の一つ又は二つのアルコキシド基（OR）がカルボキシル基あるいは β -ジカルボニル基で置換された化合物が好ましい。ここで M^1 は第I族の金属、 M^2 は第II族の金属、 M^3 は第III族の金属、 M^4 は第IV族の金属で、具体的には例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ゲルマニウム、ハフニウム、錫または鉛が好適に挙げられる。

【0014】本発明において一般に好適に使用される上記化合物を更に具体的に例示すると、 $Si(OMe)_4$ 、 $Si(OEt)_4$ 、およびこれらの低縮合物等のアルコキシラン； $NaOCH_3$ 、 $NaOC_2H_5$ 、 $NaOC_3H_7$ 等の有機ナトリウム化合物および上記Naに代わって、Li、K等で代替した第I族化合物； $Mg(OCH_3)_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $Mg(OC_3H_7)_2$ 、 $Mg(OC_4H_9)_2$ 、 $Mg(OC_5H_{11})_2$ 等の有機マグネシウム化合物および上記Mgに代わって、Ca、Sr、Ba等で代替した第II族化合物； $Al(OCH_3)_3$ 、 $Al(OEt)_3$ 、 $Al(OC_3H_7)_3$ 、 $Al(OC_4H_9)_3$ 等の化合物および上記Alに代わって、B等で代替した第III族化合物； $Ti(O-isopropyl)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、等の化合物および上記Tiに代わっ

て、Zr、Ge、Hf、Sn、Pb等で代替した第IV族化合物などが挙げられる。また、 $CaCl_2$ 、 $Ca(HOC_6H_4COO)_2 \cdot H_2O$ 等の化合物も好適に使用できる。

【0015】本発明を実施するためには、上記の有機金属化合物を1種、または2種以上混合して適宜用いればよい。なお、ケイ素とその他の金属とよりなる複合酸化物の粒子を製造するためには、アルコキシランを部分的に加水分解したものか、または部分的に加水分解して得られる低縮合物を、その他の加水分解可能な有機金属化合物と単に混合するか、または、混合後還流操作などにより生成した複合アルコキサイドを用いることも、本発明を実施する上で好適である。

【0016】上記加水分解可能な有機金属化合物は、アルコール等の有機溶媒で希釈して用いても差しつかえはないが、スラリー濃度を上げるためにには、全く希釈せず用いるか、または、希釈する場合にも希釈率は50%程度にとどめることが望ましい。

【0017】ところで、本発明では、上記加水分解可能な有機金属化合物の液中滴下と同時に別途調製された該有機金属化合物中の金属元素のモル数に対し水のモル数が1~6倍モルとなるような供給比でアルカリ性水溶液（II）を滴下することが必要である。アルカリ性水溶液の同時滴下を行わなかった場合には、単分散性の高い10%以上の高濃度の金属酸化物微粒子スラリーを得ることは困難である。また、10%以上の高スラリー濃度で製造する場合は、上記水の供給モル比が1倍モルより小さい場合には、加水分解に必要な水が不足するため、凝集を起こし易くなり、6倍モルよりも大きい場合には、新たな核粒子が発生する傾向が強く単分散性が低下するので、合成条件としては不適である。

【0018】アルカリ性水溶液（II）の最適な供給比は、用いる加水分解可能な有機金属化合物の種類によって上記範囲から適宜選択する必要がある。例えば、有機金属化合物としてアルコキシランを部分的に加水分解して得られる低縮合物を用いた場合には、供給比は比較的小さい方が良く、ケイ素とその他の金属とよりなる複合アルコキサイドを用いた場合には、供給比は比較的大きい方が良い場合が多い。

【0019】該アルカリ性水溶液（II）は上述のように該溶液中の水の供給量比が重要である点を除けばその組成は特に限定されず先に述べたアルカリ性水溶液（I）と同様に調製すればよい。しかし、10%以上の高スラリー濃度で合成するためには、水の濃度は50~99.9%と高いことが好ましい。

【0020】アルカリ性水溶液（II）の同時滴下を開始する時期は、最初に仕込んだアルカリ性水溶液（I）の反応液中の水が加水分解で消費されて無くなる以前に開始する必要があり、これ以前であれば特に限定されない。加水分解可能な有機金属化合物の滴下と同時期に開

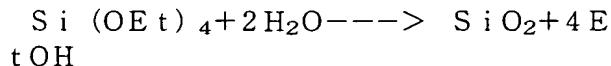
始するのが製造工程上は、最も簡単な方法である。最初に仕込んだアルカリ性水溶液(I)の反応液中の水が加水分解で消費されて無くなつた後に同時に滴下を開始すると、それまで成長していた球状粒子を含んだ凝集体しか得られない。一方、加水分解可能な有機金属化合物の滴下をある程度行った後にアルカリ性水溶液(I)の同時に滴下を開始すると、より単分散性の優れた粒子が得られる場合もある。加水分解可能な有機金属化合物の滴下を始めると、加水分解反応によって反応液中の水が消費され、反応液中の水の濃度は低下する。この様な状態で合成する方が、単分散性を向上させる場合がある。

【0021】加水分解可能な有機金属化合物の滴下は、液中滴下することが必須である。液中滴下とは、上記溶液をアルカリ性水溶液の反応液中に滴下する際、滴下口先端が反応液中に浸されていることを言う。滴下口先端の位置は、液中にあれば特に限定されないが、攪拌羽根の近傍などの充分に攪拌が行われる位置が望ましい。液中滴下をせずに、例えば、反応液の上部から液上滴下した場合には粒子は凝集しやすくなる。一方、同時に滴下するアルカリ性水溶液(I)の滴下は、特に液中滴下する必要はないが、攪拌羽根近傍で液中滴下した方が攪拌が充分に行われる所以好ましい。

【0022】また、単分散性を上げるためにには、滴下速度も製造因子となりうる。滴下速度は、できる限り遅くした方が、単分散性は高くなる傾向にある。しかしながら、滴下速度が遅い場合には、合成が終了するまでに長時間を要するため、実用的ではない。そのため、合成初期は滴下速度を遅くし、後半になってから滴下速度を速めるのも本発明を実施する上で好ましい態様である。

【0023】加水分解可能な有機金属化合物およびアルカリ性水溶液は、それぞれ滴下を開始してから終了するまで連続的に滴下することが必要である。なお、ここで言う連続的とは、通常は10分以上、好ましくは3分以上の間隔を空けないことを言う。滴下速度は、必ずしも一定である必要はないが、滴下速度を変える場合には連続的に変えた方が望ましい。特開平4-77309には、数回に分けて水を添加することが記されているが、このような方法では、急激な水の添加によって反応液中の雰囲気が乱され、粒子同志の凝集や、新たな核粒子の発生などが起こるため、好ましい方法ではない。

【0024】ところで、本発明で言う高スラリー濃度とは、用いる有機金属化合物の種類によって変わるために概には言えないが、およそ次のように説明される。例えば、有機金属化合物にテトラエトキシシラン(Si(OEt)₄)を用いた場合には、次式のように加水分解反応が起こるので、シリカの分子量(約60)を右辺の分



子量の総和(約244)で除した値(約2.8%)が理論的なスラリー濃度の上限値となる。実際には、溶媒等が 50

存在するためスラリー濃度は上記上限値の4~8割程度となる。有機金属化合物にテトラメトキシシランのオリゴマー(例えば、コルコート(株)、品名:メチルシリケート51)を用いた場合には、理論的なスラリー濃度の上限値は、約50%と高いため、実際のスラリー濃度も30%以上と高くできる。このように、用いる有機金属化合物の種類によってスラリー濃度の上限値は変わる。本発明で言う高スラリー濃度とは、一般に10%~40%の範囲にあり、少なくとも合成終了時点での範囲にあるものを言う。従って、合成途中のスラリー濃度はこの範囲を下回っても良い。加水分解を行うときの反応槽の温度は、0~50℃の範囲であれば良く、用いる加水分解可能な有機金属化合物の種類によって適宜選択される。

【0025】その他、加水分解に使用する反応容器、その他の反応条件等は公知のものがなんら制限なく採用される。

【0026】

【発明の効果】本発明の方法によれば、単分散性の極めて高い金属酸化物粒子を10%以上の高スラリー濃度で製造することができる。このような生産性の改善によって、粒子の価格が大幅に下がり、そのため、従来価格的に応用が不可能であった用途にまで使用できるようになる。例えば、プラスチックやフィルムの充填材や添加材、セラミックスの原料などの一般工業材料として用いられることができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【0028】粒子を製造するときの加水分解可能な有機金属化合物中の金属元素と、同時に液中滴下するアルカリ性水溶液中の水のモル比を、ここでは単にモル比と表記する。

【0029】平均粒子径と標準偏差値は、電子顕微鏡撮影像の任意の粒子100個の粒子径を測定し、下記式により求めた。

【0030】

【数1】

$$標準偏差値 = \frac{\sum X_i - \bar{X}}{n}$$

$$\text{但し、 } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (\text{数平均径})$$

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

【0031】(式中、 X_i は i 番目の粒子径を示し、 $n = 100$ である。)

実施例1

攪拌羽根付きの内容積4リットルのガラス製反応器にメタノールおよびアンモニア水(25重量%)をそれぞれ400gおよび100g仕込み、よく混合して反応液を調製した。次に、反応液の温度を30℃に保ちつつ、テトラエトキシシラン(関東化学(株)、品名:テトラエトキシシラン、純度;3N)を5g加え、30分間攪拌して核粒子を生成させた。次いで、テトラエトキシラン($S_i(OEt)_4$ 、コルコート(株)、品名:エチルシリケート28)を8.3g/minの速度で、アンモニア水(25重量%)を2.7g/minの速度で、それぞれ別々に反応液中に液中同時滴下した。なお、このときの金属に対する水の供給モル比は2.8であった。滴下開始から4時間後に滴下を終了し、テトラエトキシシランを2000g、アンモニア水を640g滴下した。さらに1時間攪拌を続けた後、系内の溶液を取り出した。取り出した溶液の重量は、3145gであった。また、この溶液を濾過し、200℃で乾燥した後、900℃で焼成したところ、575gのシリカ粒子を得た。したがって、このときのスラリー濃度は18%であった。なお、得られたシリカ粒子は、真球状で、平均粒子径は0.77μm、標準偏差値は1.067であった。

【0032】実施例2

メタノールの代わりにエタノールを用い、反応液の温度を40℃で行った以外は実施例1と同様にしてシリカ粒子を合成した。このときの水の供給モル比は2.8であった。溶液の重量は、3140g、シリカ粒子は575g得られた。したがって、このときのスラリー濃度は18%であった。なお、得られたシリカ粒子は、真球状で、平均粒子径は2.12μm、標準偏差値は1.044であった。

【0033】実施例3

反応液の温度を10℃に保ちつつ、テトラメトキシランのオリゴマー($S_i(OMe)_4$ の2~6量体、平均4量体、コルコート(株)、品名:メチルシリケート51)を6.3g/minの速度で、アンモニア水(25重量%)を2.0g/minの速度で滴下し、テトラメトキシランのオリゴマーを1500g、アンモニア水を480g滴下した以外は実施例1と同様にしてシリカ粒子を合成した。このときの水の供給モル比は1.6であった。溶液の重量は、2500g、シリカ粒子は763g得られた。したがって、このときのスラリー濃度は、31%であった。なお、得られたシリカ粒子は、真球状で、平均粒子径は0.79μm、標準偏差値は1.089であった。

【0034】実施例4

攪拌羽根付きの内容積4リットルのガラス製反応器にイ

ソプロパノールおよびアンモニア水(25重量%)をそれぞれ245gおよび105g仕込み、反応液の温度を40℃に保持しつつ攪拌した。

【0035】次に、3リットルの三角フラスコに、テトラメトキシラン($S_i(OMe)_4$ 、コルコート(株)、品名:メチルシリケート39)943gを仕込み、攪拌しながら、メタノール350gと0.1重量%塩酸水溶液(35%塩酸、和光純薬工業(株)を1/1000に水で希釈)49gを加え、約10分間攪拌した。続いて、テトラブロキシチタン($T_i(OBu)_4$ 、日本曹達(株)、品名:BT-1(TBT))308gをイソプロパノール544gで希釈した液を加え、黄色透明な均一溶液(S_i と T_i の複合アルコキサイド)を得た。

【0036】上記複合アルコキサイド2192gを4.6g/minの速度で、アンモニア水(25重量%)710gを1.5g/minの速度で反応液中に8時間かけて同時滴下した。なお、このときの水の供給モル比は4.2であった。

【0037】溶液の重量は、3250gで、粒子440gを得た。したがって、このときのスラリー濃度は14%であった。得られた粒子は球状で、平均粒子径は0.60μm、標準偏差値は1.092であった。

【0038】実施例5

実施例4と同様にして得た複合アルコキサイドを平均1.1g/minの速度で、単独に3時間滴下した。引き続き複合アルコキサイドの滴下速度を4.5g/minに上げ、同時に、アンモニア水(25重量%)を1.4g/minの速度で反応液中に同時滴下した。なお、このときの水の供給モル比は4.0であった。約10時間後に滴下を終了した。

【0039】溶液の重量は、3250gで、粒子440gを得た。したがって、このときのスラリー濃度は14%であった。得られた粒子は球状で、平均粒子径は0.60μm、標準偏差値は1.073であった。

【0040】比較例1

同時滴下するアンモニア水(25重量%)を0.88g/minとした以外は実施例1と同様にしてシリカ粒子を合成した。なお、このときの水の供給モル比は0.91であった。

【0041】この条件では、合成途中で反応液が凝集し始め、攪拌が困難となったので、実験を中断した。

【0042】比較例2

同時滴下するアンモニア水(25重量%)を2.7g/minとした以外は実施例4と同様にして粒子を合成した。なお、このときの水の供給モル比は7.6であった。

【0043】取り出した溶液の重量は、3840g、粒子は440g得られた。したがって、このときのスラリー濃度は12%であった。しかし、得られた粒子は、数

10 μm から数 100 μm の大きさの凝集粒子を多く含んでおり、独立した球状粒子も 0. 1 から 0. 7 μm と

分布の広いものであった。